

531,282

10/531282
Rec'd 14 APR 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 4 月 29 日 (29.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/035683 A1(51) 国際特許分類: C08L 33/12,
C08J 5/18, B32B 27/30 // C08L 33:12

(21) 国際出願番号: PCT/JP2002/013279

(22) 国際出願日: 2002 年 12 月 19 日 (19.12.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-300664

2002 年 10 月 15 日 (15.10.2002) ✓ JP

特願 2002-300665

2002 年 10 月 15 日 (15.10.2002) ✓ JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP];
〒530-8288 大阪府 大阪市北区 中之島三丁目 2 番 4 号
Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 土井 紀

人 (DOI, Norito) [JP/JP]; 〒676-0026 兵庫県 高砂市 高砂町沖浜町 2-6 3 Hyogo (JP). 柴田 高男 (SHIBATA, Takao) [JP/JP]; 〒670-0954 兵庫県 姫路市 栗山町 5 3-6 0 3 Hyogo (JP). 松村 陽一 (MATSUMURA, Yoichi) [JP/JP]; 〒676-0019 兵庫県 高砂市 緑丘 2-9-5 Hyogo (JP). 松本 繁美 (MATSUMOTO, Shigemi) [JP/JP]; 〒673-0878 兵庫県 明石市 山下町 1 0-3 5 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 朝日奈 宗太, 外 (ASAHINA, Sohta et al.); 〒540-0012 大阪府 大阪市中央区 谷町二丁目 2 番 2 号 NSビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ACRYLIC FILM AND LAMINATES COMPRISING THE SAME

(54) 発明の名称: アクリルフィルムおよびその積層品

(57) Abstract: An acrylic film made from a resin composition (C) which comprises (A) an acrylic graft copolymer containing an acrylic rubbery polymer and (B) a methacrylic polymer comprising at least 80 wt% of methyl methacrylate and satisfies the following requirements: (1) the content of the acrylic rubbery polymer in the resin composition (C) is 5 to 30 wt%, (2) the mean particle diameter of the acrylic rubbery polymer is 500 to 2000 Å, (3) the mean particle diameter (d(Å)) of the rubbery polymer and the amount (w(wt%)) of a crosslinking agent used in the rubbery polymer satisfy the relationship: $0.002d \leq w \leq 0.005d$, (4) the graft ratio of the acrylic graft copolymer (A) is 30 to 200 %, and (5) the solubles of the resin composition (C) in methyl ethyl ketone have a reduced viscosity of 0.2 to 0.8 dl/g.

[続葉有]

WO 2004/035683 A1



(57) 要約:

(A) アクリル酸エステル系ゴム状重合体を含むアクリル系グラフト共重合体と (B) メタクリル酸メチルを 80 重量%以上含有するメタクリル系重合体とを含む (C) 樹脂組成物からなるアクリルフィルムであって、

(1) 樹脂組成物 (C) 中のアクリル酸エステル系ゴム状重合体の含有量が 5 重量%以上 30 重量%以下であり、(2) アクリル酸エステル系ゴム状重合体の平均粒子径が $500 \sim 2000 \text{ \AA}$ であり、(3) アクリル酸エステル系ゴム状重合体の平均粒子径 $d \text{ (\AA)}$ とアクリル酸エステル系ゴム状重合体に用いられる架橋剤の量 $w \text{ (重量\%)}$ との関係が $0.002d \leq w \leq 0.005d$ を満たし、(4) アクリル系グラフト共重合体 (A) のグラフト率が 30%以上 200%以下であって、かつ (5) 樹脂組成物 (C) のメチルエチルケトン可溶分の還元粘度が $0.2 \sim 0.8 \text{ dl/g}$ であるアクリルフィルムを提供する。

明 細 書

アクリルフィルムおよびその積層品

技術分野

本発明は、特定のアクリルフィルムおよびアクリルフィルム積層品、特に射出成形により製造されるアクリルフィルム積層品に関する。

背景技術

プラスチック、金属製品等の表面を加飾する方法として、直刷り法や転写法がある。しかし、直刷り法は複雑な形状を有する成形品には不適であり、転写法ではコストが高いという課題があった。低コストで加飾する方法として、アクリル樹脂などのフィルムを真空成形などにより予め形状を付与した状態で射出成形金型にインサートし基材樹脂を射出成形するフィルムインサート成形法、または予め形状を付与しない状態で射出成形金型にインサートし基材樹脂を射出成形するフィルムインモールド成形法がある。この用途に適したアクリル系フィルムについて種々提案されている。例えば、可塑性重合体の還元粘度、ゴム含有重合体の粒子径、ゴム含有量などを規定する方法（特開平 8－3 2 3 9 3 4 号公報参照）ならびにアクリル系重合体の還元粘度、多層構造アクリル系重合体の含有量を規定する方法（特開平 1 0－2 7 9 7 6 6 号公報および特開平 1 0－3 0 6 1 9 2 号公報参照）が知られている。これらのフィルムは表面硬度、透明性以及びフィルム成形性が優れていることが知られている。しかし、フィルムの応力白化や切断時のクラックに関する課題については何も記載されていない。

フィルムの応力白化に関する課題については、特開 2 0 0 2－8 0 6 7

8号公報にゴム状重合体の粒子径を2000Å未満に規定することで解決できることが記載されている。この文献においては、予備加熱温度を125～145℃という比較的高温に設定して真空成形を実施しているが、ここに記載のフィルムの中には、予備加熱温度が125℃や130℃でも応力白化するものがある。応力白化は、加熱温度が低いほど生じやすく、この文献においてもより低温で成形することは困難であった。なお、仕上げ工程で端部のバリを切断する際にフィルムに発生するクラック（割れ）に関する課題については、何も記載されていない。すなわち、これらのフィルムは、低温でフィルムを複雑な形状の成形品に積層すると、コーナーなどに応力が集中しフィルムが白化しやすくなり、商品価値を著しく低下させてしまうものである。さらには、フィルムインサート成形法またはフィルムインモールド成形法により得られたフィルム積層品に対して、仕上げ工程で端部のバリを切断する際にフィルムにクラック（割れ）が発生するなどの課題があった。

そこで、低温で成形しても応力白化が生じにくく、フィルム切断時にクラックが発生しにくいフィルムを開発すべく鋭意検討した結果、特定のアクリル酸エステル系ゴム状重合体を用いた多層構造アクリル系重合体とメタクリル系重合体とを含む樹脂組成物からなるフィルムが、低温で成形しても応力白化が少なく、表面硬度も高く、透明性に優れ、かつ加熱後の透明性にも優れ、耐候性に優れ、引張破断時の伸びも大きく、さらにはフィルム成形性、表面性および加工性（フィルム切断時にクラックが発生しにくい）にも優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

発明の開示

本発明は、（A）アクリル酸エステル系ゴム状重合体を含むアクリル系グラフト共重合体と（B）メタクリル酸メチルを80重量%以上含有する

メタクリル系重合体とを含む（C）樹脂組成物からなるアクリルフィルムであって、

（１）樹脂組成物（C）中のアクリル酸エステル系ゴム状重合体の含有量が５重量％以上３０重量％以下であり、

（２）アクリル酸エステル系ゴム状重合体の平均粒子径が５００～２０００Åであり、

（３）アクリル酸エステル系ゴム状重合体の平均粒子径 d （Å）とアクリル酸エステル系ゴム状重合体に用いられる架橋剤の量 w （重量％）との関係が次式を満たし、

$$0.002d \leq w \leq 0.005d$$

（４）アクリル系グラフト共重合体（A）のグラフト率が３０％以上２００％以下であって、かつ

（５）樹脂組成物（C）のメチルエチルケトン可溶分の還元粘度が０．２～０．８ dl/g

であるアクリルフィルムに関する。

前記アクリル酸エステル系ゴム状重合体の平均粒子径 d （Å）とアクリル酸エステル系ゴム状重合体に用いられる架橋剤の量 w （重量％）との関係が $0.0025d \leq w \leq 0.005d$ を満たすことが好ましい。

前記樹脂組成物（C）中のアクリル酸エステル系ゴム状重合体の含有量が、１５重量％以上３０重量％以下であることがより好ましい。

前記樹脂組成物（C）中のアクリル酸エステル系ゴム状重合体の含有量が、２０重量％を超えて３０重量％以下であることがさらに好ましい。

前記アクリル系グラフト共重合体（A）が、アクリル酸エステル系ゴム状重合体に第１段階でメタクリル酸エステルを８６重量％以上含有する単量体混合物をグラフト重合させ、第２段階でメタクリル酸エステルを８５重量％以下含有する単量体混合物をグラフト重合させたものであることが

好ましい。

本発明はまた、前記アクリルフィルムを積層した積層品に関する。

前記積層品が、射出成形により製造されることが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

本発明に用いられる樹脂組成物（C）は、アクリル酸エステル系ゴム状重合体を含むアクリル系グラフト共重合体（A）とメタクリル酸メチルを80重量%以上含有するメタクリル系重合体（B）とを含むものである。樹脂組成物（C）は、アクリル系グラフト共重合体（A）とメタクリル系重合体（B）をそれぞれ重合してこれらを混合して得ることができる。また、これらの共重合体の製造に際しては、同一の反応機でアクリル系グラフト共重合体（A）を製造した後、メタクリル系重合体（B）を続けて製造することもできる。そのときの混合方法としては、ラテックス状あるいはパウダー、ビーズ、ペレットなどの状態で混合が可能である。

本発明に用いるアクリル系グラフト共重合体（A）は、アクリル酸エステル系ゴム状重合体（アクリル酸エステルを主成分とした架橋ゴム状重合体）の存在下にメタクリル酸エステルを主成分とする単量体混合物を重合して得られる。

また、本発明に用いるアクリル系グラフト共重合体（A）は、アクリル酸エステル系ゴム状重合体の存在下に、第1段階でメタクリル酸エステルを86重量%以上含有する単量体混合物をグラフト重合させ、第2段階でメタクリル酸エステルを85重量%以下含有する単量体混合物をグラフト重合して得ることもできる。

アクリル系グラフト共重合体におけるアクリル酸エステル系ゴム状重合体は、アクリル酸エステル60～99重量%、共重合可能な他のビニル系単量体0～30重量%および特定量の共重合可能な架橋剤を含む単量体混

合物を重合させてなるものである。この際、単量体を全部混合して使用してもよく、また単量体組成を変化させて２段以上で使用してもよい。

アクリル酸エステルとしては、重合性やコストの点からアルキル基の炭素数１～１２のものが好ましい。その具体例としては、たとえば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸ｎ－オクチルなどがあげられる。これらの単量体は１種または２種以上を組み合わせ使用してもよい。

アクリル酸エステル系ゴム状重合体におけるアクリル酸エステルの含有量は、６０～９９重量％が好ましく、７０～９９重量％がより好ましく、８０～９９重量％がさらに好ましく、そして８５～９９重量％が最も好ましい。この含有量が６０重量％未満では、耐衝撃性が低下し、引張破断時の伸びが低下し、フィルム切断時にクラックが発生する傾向がある。また、含有量が９９重量％を超えると、フィルムの鉛筆硬度や透明性が低下する傾向がある。

共重合可能な他のビニル系単量体としては、耐候性および透明性の点から、メタクリル酸エステル類がとくに好ましく、その具体例としては、たとえば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチルなどがあげられる。また、芳香族ビニル類（たとえば、スチレン、メチルスチレンなど）やシアン化ビニル類（たとえば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなど）も好ましい。これらの単量体は１種または２種以上を組み合わせ使用してもよい。

アクリル酸エステル系ゴム状重合体における共重合可能な他のビニル系単量体の含有量は、０～３０重量％が好ましく、０～１５重量％がより好ましい。この含有量が３０重量％を超えると、フィルムの成形性、加工性、透明性および表面性が低下する傾向がある。

共重合可能な架橋剤としては、通常使用されるものでよく、たとえば、

アリルメタクリレート、アリルアクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート、ジアリルマレート、ジビニルアジペート、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチルロールプロアントリメタクリレート、テトロメチロールメタンテトラメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレートおよびこれらのアクリレート類などを使用することができる。これらの架橋剤は1種または2種以上を組み合わせて使用してもよい。

アクリル酸エステル系ゴム状重合体における共重合可能な架橋剤の含有量は、アクリル酸エステル系ゴム状重合体の平均粒子径ならびに応力白化、引張破断時の伸びおよび透明性に大きく影響する。したがって、アクリル酸エステル系ゴム状重合体の平均粒子径 d (Å) と架橋剤量 w (重量%) が以下の式を満たすことが重要である。

$$0.002d \leq w \leq 0.005d$$

アクリル酸エステル系ゴム状重合体の平均粒子径の下限は、500 Åが好ましく、600 Åがより好ましい。また、上限は、2000 Åであり、1800 Åが好ましく、1600 Åがより好ましく、1500 Åがさらに好ましく、1200 Åがさらにより好ましい。平均粒子径が500 Å未満では、耐衝撃性などが低下し、引張破断時の伸びが低下し、フィルム切断時にクラックが発生する傾向がある。2000 Åを超えると、応力白化が発生しやすく、透明性が低下し、さらに真空成形後の透明性が低下する傾向がある。

架橋剤量は、上記式に示される範囲が好ましく、 $0.0025d \leq w \leq 0.005d$ がより好ましく、 $0.0025d \leq w \leq 0.0045d$ がさらに好ましい。架橋剤量 w とアクリル酸エステル系ゴム状重合体の平均粒子径 d との関係が $0.002d > w$ または $w > 0.005d$ の範囲では、

応力白化が発生し、耐衝撃性や透明性が低下し、引張破断時の伸びが低下し、フィルム切断時にクラックが発生しやすく、フィルムの成形性が悪化する傾向がある。

本発明で用いられるアクリル系グラフト共重合体（A）は、前記ゴム状重合体の存在下にメタクリル酸エステルを主成分とする単量体混合物を重合して得られる。好ましくは、アクリル酸エステル系ゴム状重合体 5～75 重量部の存在下にメタクリル酸エステルを主成分とする単量体混合物 95～25 重量部を 1 段階以上で重合させることにより得られる。グラフト共重合組成（単量体混合物）中のメタクリル酸エステルの含有量は、50 重量%以上が好ましく、60 重量%以上がより好ましい。50 重量%未満では得られるフィルムの硬度および剛性が低下する傾向がある。

グラフト共重合に用いられる単量体としては、メタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルがあげられ、その具体例としては、前記アクリル酸エステル系ゴム状重合体において使用したものがあげられる。これらの単量体は 1 種または 2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

アクリル系グラフト共重合体（A）を 2 段階でグラフト重合させる場合は、前記アクリル酸エステル系ゴム状重合体の存在下で第 1 段階でメタクリル酸エステルを 86 重量%以上含有する単量体混合物をグラフト重合させ、第 2 段階でメタクリル酸エステルを 85 重量%以下含有する単量体混合物をグラフト重合させて得ることができる。

第 1 段階でグラフト重合させる単量体混合物中に含有されるメタクリル酸エステルは、好ましくは 86 重量%以上であり、より好ましくは 88 重量%以上であり、そして最も好ましくは 90 重量%以上である。第 2 段階でグラフト重合させる単量体混合物中に含有されるメタクリル酸エステルは、好ましくは 85 重量%以下であり、より好ましくは 83 重量%以下であり、そして最も好ましくは 80 重量%以下である。第 1 段階でグラフト

重合させる単量体混合物中のメタクリル酸エステルの含有量が86重量%未満であり、第2段階でグラフト重合させる単量体混合物中のメタクリル酸エステルの含有量が85重量%を超えると、応力白化が生じやすくなるため好ましくない。

また、好ましくは、アクリル酸エステル系ゴム状重合体5～75重量部の存在下にメタクリル酸エステルを主成分とする単量体混合物95～25重量部を2段階以上で重合させることより得られる。アクリル酸エステル系ゴム状重合体5～75重量部の存在下に重合させる単量体混合物は、好ましくは第1段階および第2段階はそれぞれ90～5重量部であり、より好ましくは第1段階および第2段階はそれぞれ85～10重量部である。この範囲外では、フィルムの透明性、鉛筆硬度、成形性および加工性が低下する傾向がある。さらに、グラフト共重合組成（単量体混合物）中のメタクリル酸エステルの含有量は、50重量%以上が好ましく、60重量%以上がより好ましい。50重量%未満では得られるフィルムの硬度および剛性が低下する傾向がある。

アクリル酸エステル系ゴム状重合体にメタクリル酸エステルを主成分とする単量体混合物を重合させる際、アクリル酸エステル系ゴム状重合体にグラフト反応せずに未グラフトの重合体となる成分が生じる。この成分はメタクリル系重合体（B）の一部または全部を構成する。グラフト共重合体はメチルエチルケトンに不溶となる。アクリル酸エステル系ゴム状重合体に対するグラフト率の下限は30%であり、好ましくは50%であり、より好ましくは80%である。また上限は200%であり、好ましくは150%である。グラフト率が30%未満では透明性が低下し、引張破断時の伸びが低下し、フィルム切断時にクラックが発生する傾向がある。また、200%を超えるとフィルム成形時の熔融粘度が高くなりフィルムの成形性が低下する傾向がある。

本発明で用いられるメタクリル系重合体（B）は、重合成分としてメタクリル酸メチルを含有するものである。その含有量としては、80重量%以上であり、好ましくは90重量%以上であり、より好ましくは92重量%以上である。メタクリル酸メチルの含有量が80重量%未満では、得られるフィルムの硬度および剛性が低下する傾向がある。

本発明で用いられる樹脂組成物（C）中のアクリル酸エステル系ゴム状重合体の含有量の下限は、5重量%が好ましく、10重量%がより好ましく、15重量%がさらに好ましく、そして20重量%を超えることが最も好ましい。また、含有量の上限は、30重量%が好ましく、25重量%がより好ましく、そして23重量%が最も好ましい。含有量が5重量%未満では得られるフィルムの引張破断時の伸びが低下し、フィルムを切断する際にクラックが発生しやすく、また応力白化が発生する傾向がある。また、含有量が30重量%を超えると得られるフィルムの硬度および剛性が低下する傾向がある。

本発明で用いられる樹脂組成物（C）のメチルエチルケトン可溶分の還元粘度は、好ましくは0.2～0.8 dl/gであり、より好ましくは0.2～0.7 dl/gである。還元粘度が0.2 dl/g未満では得られるフィルムの引張破断時の伸びが低下しフィルムを切断する際にクラックが発生しやすく、また耐溶剤性が低下する傾向がある。一方、0.8 dl/gを超えるとフィルムの成形性が低下する傾向がある。

本発明で用いられるアクリル系グラフト共重合体（A）およびメタクリル系重合体（B）の製造方法は特に限定されるものではなく、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法などが適用可能である。

乳化重合法においては、通常の重合開始剤が使用される。具体例としては、たとえば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなどの無機過酸化物や、クメンハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシドなどの有機過

酸化物、さらにはアソビスイソブチロニトリルなどの油溶性開始剤も使用可能である。これらの開始剤は1種または2種以上を組み合わせ使用してもよい。

これらの開始剤は、亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ナトリウムホルムアルデヒド、スルフォキシレート、アスコロビン酸、硫酸第一鉄などの還元剤と組み合わせた通常のレドックス型重合開始剤として使用してもよい。

乳化重合において使用される界面活性剤にも特に制限はなく、通常の乳化重合用の界面活性剤であれば使用することができる。たとえば、アルキル硫酸ソーダ、アルキルスルホン酸ソーダ、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、ジオクチルスルホコハク酸ソーダ、ラウリン酸ソーダなどの陰イオン性界面活性剤や、アルキルフェノール類とエチレンオキシドとの反応生成物などの非イオン性界面活性剤などがあげられる。これらの界面活性剤は1種または2種以上を組み合わせ使用してもよい。

このような共重合体により得られる重合体ラテックスから、通常の凝固と洗浄により、またはスプレー乾燥、凍結乾燥などによる処理により樹脂組成物が分離、回収される。

本発明で得られる樹脂組成物(C)は、とくにフィルムとして有効であり、たとえば、通常の溶融押出法であるインフレーション法やTダイ押出法、あるいはカレンダー法、さらには溶剤キャスト法などにより良好に加工される。フィルムの厚みは、30～500 μm 程度が適当であり、50～300 μm がより好ましい。また、必要に応じ、樹脂組成物(C)からフィルムを成形する際、同時にフィルム両面をロールまたは金属ベルトに接触させることにより、とくにガラス転移温度以上の温度に加熱したロールまたは金属ベルトに接触させることにより、表面性のより優れたフィルムを得ることもできる。

本発明の樹脂組成物（C）には、着色のための無機系または有機系の顔料、染料、熱や光に対する安定性をさらに向上させるための抗酸化剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤などを添加してもよい。これらの添加剤は1種または2種以上を組み合わせ使用してもよい。

本発明のフィルムを用いた積層品の製造方法は特に制限されるものではないが、特公昭63-6339号、特公平4-9647号、特開平7-9484号、特開平8-323934号、特開平10-279766号などに記載の方法と同様の、フィルムインサート成形法またはフィルムインモールド成形法により製造することが好ましい。すなわち、真空成形などにより予め形状を付与した、または付与しなかったフィルムを、射出成形金型間に挿入し、フィルムを挟んだ状態で金型を閉じ、型締めし、基材樹脂の射出成形を行うことにより、射出された基材樹脂成形体の表面にフィルムを溶融一体化させることが好ましい。その際、樹脂温度、射出圧力などの射出成形条件は、基材樹脂の種類などを勘案して適宜設定される。

本発明で得られるアクリル積層品を構成する基材樹脂は、アクリルフィルムと溶融接着可能なものであることが必要であり、たとえば、ABS樹脂、AS樹脂、スチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、あるいはこれらを主成分とする樹脂があげられる。

実施例

以下に実施例および比較例により本発明を説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。なお、実施例および比較例にある「部」は重量部、「%」は重量%を表す。また略号はそれぞれ下記の物質を表す。

OSA：ジオクチルスルホコハク酸ソーダ

BA：アクリル酸ブチル

MMA：メタクリル酸メチル

CHP：クメンハイドロパーオキシサイド

t DM：ターシャリードデシルメルカプタン

E A：アクリル酸エチル

AMA：メタクリル酸アリル

特性および評価は、以下の方法および条件にしたがった。

(アクリル酸エステル系ゴム状重合体の平均粒子径)

フィルムをルテニウム染色し、そして透過型電子顕微鏡で観察した。500個の粒子径を測定し、その平均値を求めた(単位：Å)。

(グラフト率G)

参考例で製造したパウダーを、メチルエチルケトンに溶解させ、不溶分と可溶分に分離し、不溶分をグラフト分として以下の式より求めた(単位：%)。

$$G = \frac{(\text{不溶分の重量} - \text{ゴム状重合体の重量})}{\text{ゴム状重合体の重量} \times 100}$$

(還元粘度)

参考例で製造したパウダーを、メチルエチルケトンに溶解させ、不溶分と可溶分に分離した。つぎに、可溶分を0.3重量%になるように、N,N-ジメチルホルムアミドに溶解させて、30℃における粘度を、ウベロード管を使用して測定した(単位：dl/g)。

(引張強度、引張破断時の伸び)

フィルムをJIS号型ダンベルに打抜き、23℃でオートグラフ(株式会社島津製作所社製)を用いて引張スピード50mm/分のスピードで測定した(単位：引張強度はMPa、引張破断時の伸びは%)。

(応力白化)

23℃にて、フィルム(厚み100μmで、210mm×290mmに切断したもの)を180度に折り返し、指で強く押さえて折り曲げ線を入

れる操作を1回行い、フィルムの白化状態を観察し、つぎの基準により評価をした。

○：折り曲げ線上に、白化が認められない。

△：折り曲げ線の一部に、白濁（わずかな白化）が認められる。

×：白化が著しい。

（透明性）

フィルムを用い曇値をJ I S K 6714に従って測定した（単位：％）。

（加熱後の透明性）

フィルムを160℃で1分間加熱した後の曇値をJ I S K 6714に従って測定し、加熱前後の曇値の差をつぎの基準により評価をした。

○：加熱前後の曇値の差が0.5未満である。

△：加熱前後の曇値の差が0.5以上から1.0未満である。

×：加熱前後の曇値の差が1.0以上である。

（鉛筆硬度）

フィルムを用いJ I S K 5400に従って測定した。

（フィルムの成形性）

実施例1～17および比較例1～7で記載の条件で、フィルム成形を3時間連続で行い、その状況を観察し（15分毎にフィルムの中心部を切り出してフィルムの厚みを測定する）、つぎの基準により評価をした。

○：フィルムの厚みが均一（ $100 \pm 5 \mu\text{m}$ ）で、フィルムが切れずに成形できる。

△：フィルムの厚みがほぼ均一（ $100 \pm 10 \mu\text{m}$ ）で、フィルムが切れずに成形できる。

×：フィルムの厚みが不均一、またはフィルム切れが発生する。

（フィルムの表面性）

1 m×1 mのフィルム（厚み100 μm）の表面を観察し、下記のフィッシュアイ、ダイラインおよびヤケに対する合格基準に対する評価結果から、判定した。

フィッシュアイの合格基準は、1,000個以下であり、著しいとは10,000個以上の場合である。

ダイラインの合格基準は、10 cm未満のものが5ヵ所以下であり、著しいとは1 m以上のものがある場合である。

ヤケの合格基準は、フィルムが変色しない、またはヤケ物が5ヵ所以下であり、著しいとは明らかに変色がある、ヤケ物が50ヵ所以上である場合である。

○：3項目とも上記の合格基準を満たす。

△：1項目上記の合格基準を満たさないものであって、その項目が著しいと評価されないものである。

×：2項目以上が上記の合格基準を満たさない、または1項目でも著しいと評価されるものがある。

（フィルムの加工性）

フィルム（厚み100 μm）をカッターナイフ（刃厚0.38 mm）を用い、平滑な台上に置いた状態でフィルムが切断できる力でさまざまな方向に20 cm切断し、つぎの基準により評価した。

○：クラックの発生が認められない。

△：クラックの発生が認められる（長さ5 mm以下のクラックが5ヵ所未満）。

×：クラックの発生が著しく認められる（長さ5 mm以下のクラックが5ヵ所以上、または長さ5 mm以上のクラックが存在する）。

（参考例1～18）

攪拌機付き8 L重合機につぎの物質を仕込んだ。

水	200部
OSA	0.2部
エチレンジアミン四酢酸-2-ナトリウム	0.001部
硫酸第一鉄	0.00025部
ソジウムホルムアルデヒドスルフォキシレート	0.15部

脱酸素後、内温を60℃にした後、表1および2に示した単量体混合物(a)を10部/時間で連続的に滴下し、その後30分間後重合を行いアクリル酸エステル系ゴム状重合体を得た。重合転化率は99.5%であった。その後、OSA0.2部を仕込んだ後、表1および2に示した単量体混合物(b)を12部/時間で連続的に滴下し、その後1時間後重合を行い、アクリル系グラフト共重合体(A)およびメタクリル系重合体(B)を得た。得られたラテックスを、酢酸カルシウムで塩析凝固し、水洗、乾燥して樹脂粉末を得た。その樹脂粉末について還元粘度およびグラフト率を測定した。結果を表1および2に示した。

参考例19

MMA92%およびBA8%の単量体混合物を乳化重合で共重合させ、共重合体を製造した。得られたメタクリル酸エステル系共重合体の還元粘度は0.36dl/gであった。

参考例20

懸濁重合で製造したMMA-EA共重合体(住友化学株式会社製スミペックスEX:MMA約95%、EA約5%からなる共重合体、還元粘度0.30dl/g)を用いた。

表 1

		参考例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
OSA (部)		0.20	0.24	0.18	0.28	0.35	0.20	0.15	0.05	0.20
単量体 混合物 (a)	(部)	21	23	23	30	40	14	18	30	23
	BA (%)	90	90	90	90	90	98	90	90	90
	MMA (%)	7.6	8.0	7.5	6.5	8.0	—	7.0	7.5	8.6
	AMA (%)	2.4	2.0	2.5	3.5	2.0	2.0	3.0	2.5	1.4
	CHP (部)	0.06	0.08	0.08	0.09	0.12	0.05	0.05	0.09	0.06
単量体 混合物 (b)	(部)	79	77	77	70	60	86	82	70	77
	BA (%)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	MMA (%)	90	90	90	90	90	90	90	90	90
	CHP (部)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	t DM (部)	0.30	0.28	0.25	0.25	0.28	0.25	0.30	0.30	0.60
還元粘度		0.35	0.32	0.36	0.39	0.36	0.38	0.34	0.28	0.15
ガラス転移率		135	130	120	165	90	110	110	115	28

表 2

		参考例										
		10	11	12	13	14	15	16	17	18		
単量体 混合物 (a)	OSA (部)	0.20	0.15	0.24	0.28	0.26	0.26	0.20	0.20	0.26		
	(部)	16	18	14	30	30	30	16	16	30		
	BA (%)	90	90	98	90	89	89	90	90	89		
	MMA (%)	7.6	7.4	—	7.5	8.0	7.5	9.0	8.6	8.0		
	AMA (%)	2.4	2.6	2.0	2.5	3	3.5	1.0	2.4	3.0		
単量体 混合物 (b)	CHP (部)	0.06	0.06	0.05	0.09	0.09	0.09	0.06	0.06	0.09		
	(部)	84	82	86	70	70	70	84	84	70		
	BA (%)	10	10	10	10	8	8	10	10	8		
	MMA (%)	90	90	90	90	92	92	90	90	92		
	CHP (部)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30		
	tDM (部)	0.28	0.30	0.25	0.25	0.25	0.25	0.28	0.60	0.30		
	還元粘度	0.35	0.32	0.38	0.32	0.39	0.39	0.34	0.15	0.33		
	グRAFT率	135	140	125	120	150	165	110	28	125		

実施例 1～17 および比較例 1～7

参考例 1～20 で得られた樹脂粉末を用いて、以下の手順でフィルムを製造した。

表 3 および 4 に示す配合の樹脂組成物 100 部に対し、紫外線吸収剤としてチムピン 1577（チバススペシャルケミカル社製）1.5 部および酸化防止剤としてスミライザー GM（住友化学社製）0.3 部を混合し、ベント式押出し機で 220℃ で押出しペレットを得た。得られたペレットを T ダイ押出し機でダイス温度 240℃ で成形し、100 μ m 厚みのフィルムを得た。このフィルムを用いて種々の物性を評価した。結果を表 3 および 4 に示した。

表 3

	実施例												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
参考例 1	100												
参考例 2		100											
参考例 3			100										
参考例 4				70	80								
参考例 5						60							
参考例 6							100						
参考例 7								100					
参考例 8													
参考例 9													
参考例 10									100				
参考例 11										100			
参考例 12											100		
参考例 13												60	50
参考例 14													
参考例 15													
参考例 16													
参考例 17													
参考例 18													
参考例 19					20								50
参考例 20				30		40						40	
ゴム状重合体の平均粒子径 (Å)	800	600	1200	780	780	800	800	800	800	1200	600	780	780
架橋割合 (部)	2.4	2.0	2.5	3.5	3.5	2.0	2.0	3.0	2.4	2.6	2.0	2.5	2.5
ゴム状重合体の含有量 (%)	21	23	23	21	24	24	14	18	16	18	14	18	15
グラフト率 (%)	135	130	120	165	165	90	110	110	135	140	125	120	120
還元粘度 (dl/g)	0.35	0.32	0.36	0.39	0.37	0.36	0.38	0.34	0.35	0.32	0.38	0.31	0.34
引張強度 (MPa)	55	57	54	60	50	51	76	63	65	61	71	62	68
引張破断時の伸び (%)	100	90	120	100	120	100	50	70	70	80	60	65	60
応力白化	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○
透明性 (曇値) (%)	0.6	0.4	0.9	0.6	0.6	0.8	0.3	0.5	0.3	0.6	0.3	0.4	0.3
加熱後の透明性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
鉛筆硬度	H	H	H	H	H	H	2H	H	H	H	2H	H	H
フィルムの成形性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
フィルムの表面性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
フィルムの加工性	○	○	○	○	○	○	△	△	△	○	△	○	○

樹脂組成物

表 4

	実施例							比較例						
	14	15	16	17	1	2	3	4	5	6	7			
参考例 1														
参考例 2														
参考例 3														
参考例 4														
参考例 5							100							
参考例 6														
参考例 7														
参考例 8					70				60	10				
参考例 9						100								
参考例 10														
参考例 11														
参考例 12														
参考例 13			100											
参考例 14	60													
参考例 15		60												
参考例 16								100						100
参考例 17														
参考例 18				60										
参考例 19	40	40								90				
参考例 20				40	30				40					
ゴム状重合体の平均粒子径 (Å)	800	800	780	780	2500	800	800	800	2500	2500	810			
架橋剤量 (部)	3.0	3.5	2.5	3.0	2.5	1.4	2.0	1.0	2.5	2.5	2.4			
ゴム状重合体の含有量 (%)	18	18	30	18	21	23	40	16	18	3	16			
グラフト率 (%)	150	165	90	125	115	28	90	110	115	115	28			
還元粘度 (dl/g)	0.39	0.39	0.32	0.32	0.28	0.15	0.36	0.33	0.29	0.35	0.15			
引張強度 (MPa)	62	61	32	62	48	25	35	58	54	80	28			
引張破断時の伸び (%)	65	65	100	20	50	5	150	60	50	5	1			
応力白化	○	○	○	○	×	×	○	×	×	×	×			
透明性 (曇値) (%)	0.3	0.3	0.9	0.6	2.5	1.2	1.5	0.8	2.3	3.5	2.9			
加熱後の透明性	○	○	○	○	×	×	△	△	×	△	×			
鉛筆硬度	H	H	B	H	H	H	3B	H	H	3H	HB			
フィルムの成形性	○	○	○	○	○	×	○	○	○	×	×			
フィルムの表面性	○	○	△	○	○	×	○	△	○	△	×			
フィルムの加工性	○	○	○	○	○	×	○	○	△	×	×			

樹脂組成物

参考例 21～28

攪拌機付き 8 L 重合機につぎの物質を仕込んだ。

水	200部
OSA	0.2部
エチレンジアミン四酢酸-2-ナトリウム	0.001部
硫酸第一鉄	0.00025部
ソジウムホルムアルデヒドスルフォキシレート	0.15部

脱酸素後、内温を 60℃にした後、表 5 に示した単量体混合物 (a) を 10 部/時間で連続的に滴下し、その後 30 分間後重合を行いアクリル酸エステル系ゴム状重合体を得た。重合転化率は 99.5%であった。その後、OSA 0.2 部を仕込んだ後、表 5 に示した単量体混合物 (b) を第 1 段階および第 2 段階に分けて、12 部/時間で連続的に滴下し、その後 1 時間後重合を行い、アクリル系グラフト共重合体 (A) およびメタクリル系重合体 (B) を得た。得られたラテックスを酢酸カルシウムで塩析凝固し、水洗、乾燥して樹脂粉末を得た。その樹脂粉末について還元粘度およびグラフト率を測定した。結果を表 5 に示した。

表 5

		参考例									
		21	22	23	24	25	26	27	28		
単量体 混合物 (a)	OSA (部)	0.20	0.26	0.24	0.26	0.15	0.20	0.05	0.20		
	(部)	18	30	16	30	30	16	30	16		
	BA (%)	90	90	97	96.2	89	90	90	90		
	MMA (%)	7.4	7.5	—	—	8	9	7.5	8.6		
	AMA (%)	2.6	2.5	3.0	3.8	3.0	1.0	2.5	1.4		
	CHP (部)	0.06	0.09	0.05	0.09	0.09	0.05	0.09	0.06		
単量体 混合物 (b)	第1段階 (部)	42	40	50	35	30	54	35	44		
	BA (%)	12	10	10	10	8	20	10	10		
	MMA (%)	88	90	90	90	92	80	90	90		
	CHP (部)	0.15	0.15	0.21	0.15	0.13	0.15	0.15	0.15		
	tDM (部)	0.15	0.13	0.21	0.15	0.11	0.18	0.16	0.30		
	第2段階 (部)	40	30	20	35	40	30	35	40		
	BA (%)	17	20	20	20	30	10	20	20		
	MMA (%)	83	80	80	80	70	90	80	80		
	CHP (部)	0.15	0.15	0.09	0.15	0.17	0.15	0.15	0.30		
	tDM (部)	0.15	0.12	0.09	0.15	0.14	0.10	0.16	0.15		
	還元粘度	0.35	0.39	0.30	0.32	0.39	0.34	0.28	0.15		
	グラフト率	135	145	140	120	150	110	115	28		

実施例 18～24 および比較例 8～10

参考例 19～28 で得られた樹脂粉末を用いて、以下の手順でフィルムを製造した。

表 6 に示す配合の樹脂組成物 100 部に対し、紫外線吸収剤としてチムピン 1577 (チバススペシャルケミカル社製) 1.5 部および酸化防止剤としてスミライザー GM (住友化学社製) 0.3 部を混合し、ペント式押出し機で 220℃ で押出しペレットを得た。得られたペレットを T ダイ押出し機でダイス温度 240℃ で成形し、100 μ m 厚みのフィルムを得た。このフィルムを用いて種々の物性を評価した。結果を表 6 に示した。

表 6

	実施例										比較例			
	18	19	20	21	22	23	24	8	9	10				
参考例 1 9						50			90					
参考例 2 0		40		40	30									
参考例 2 1	100													
参考例 2 2		60					100							
参考例 2 3			100											
参考例 2 4				60		50								
参考例 2 5					70									
参考例 2 6								100						
参考例 2 7									10					
参考例 2 8										100				
樹脂組成物														
ゴム状重合体の平均粒子径 (Å)	800	780	600	780	1200	780	780	800	2500	800				
架橋剤量 (部)	2.6	2.5	3.0	3.8	3.0	3.8	2.5	1.0	2.5	1.4				
ゴム状重合体の含有量 (%)	18	18	16	18	21	15	30	16	3	16				
グRAFT率 (%)	135	145	140	120	150	120	145	110	115	28				
還元粘度 (dl/g)	0.35	0.35	0.30	0.31	0.37	0.34	0.39	0.34	0.35	0.15				
引張強度 (MPa)	61	63	65	62	55	67	32	70	85	68				
引張破断時の伸び (%)	70	68	90	100	110	95	110	50	15	10				
応力白化	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×				
透明性 (曇値) (%)	0.6	0.5	0.4	0.6	0.8	0.5	0.9	0.8	3.5	2.6				
加熱後の透明性	○	○	○	○	○	○	○	△	×	×				
鉛筆硬度	H	H	H	H	F	2H	2B	H	3H	HB				
フィルムの成形性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×				
フィルムの表面性	○	○	○	○	○	○	△	△	×	×				
フィルムの加工性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×				

産業上の利用可能性

本発明によれば、低温で成形しても応力白化が少なく、表面硬度も高く、透明性に優れ、かつ加熱後の透明性にも優れ、耐候性に優れ、引張破断時の伸びも大きく、さらにはフィルム成形性、表面性および加工性（フィルム切断時にクラックが発生しにくい）に優れているフィルムを得ることができる。

請求の範囲

1. (A) アクリル酸エステル系ゴム状重合体を含むアクリル系グラフト共重合体と (B) メタクリル酸メチルを 80 重量%以上含有するメタクリル系重合体とを含む (C) 樹脂組成物からなるアクリルフィルムであって、
 - (1) 樹脂組成物 (C) 中のアクリル酸エステル系ゴム状重合体の含有量が 5 重量%以上 30 重量%以下であり、
 - (2) アクリル酸エステル系ゴム状重合体の平均粒子径が 500 ~ 2000 Å であり、
 - (3) アクリル酸エステル系ゴム状重合体の平均粒子径 d (Å) とアクリル酸エステル系ゴム状重合体に用いられる架橋剤の量 w (重量%) との関係が次式を満たし、
$$0.002d \leq w \leq 0.005d$$
 - (4) アクリル系グラフト共重合体 (A) のグラフト率が 30 % 以上 200 % 以下であって、かつ
 - (5) 樹脂組成物 (C) のメチルエチルケトン可溶分の還元粘度が 0.2 ~ 0.8 dl/g であるアクリルフィルム。
2. アクリル酸エステル系ゴム状重合体の平均粒子径 d (Å) とアクリル酸エステル系ゴム状重合体に用いられる架橋剤の量 w (重量%) との関係が $0.0025d \leq w \leq 0.005d$ を満たす請求の範囲第 1 項に記載のアクリルフィルム。
3. 樹脂組成物 (C) 中のアクリル酸エステル系ゴム状重合体の含有量が 15 重量%以上 30 重量%以下である請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載のアクリルフィルム。

4. 樹脂組成物（C）中のアクリル酸エステル系ゴム状重合体の含有量が20重量%を超えて30重量%以下である請求の範囲第1項または第2項に記載のアクリルフィルム。
5. アクリル系グラフト共重合体（A）が、アクリル酸エステル系ゴム状重合体に第1段階でメタクリル酸エステルを86重量%以上含有する単量体混合物をグラフト重合させ、第2段階でメタクリル酸エステルを85重量%以下含有する単量体混合物をグラフト重合させたものである請求の範囲第1項、第2項、第3項または第4項に記載のアクリルフィルム。
6. 請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項または第5項に記載のアクリルフィルムを積層した積層品。
7. 射出成形により製造される請求の範囲第6項記載の積層品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13279

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C08L33/12, C08J5/18, B32B27/30//C08L33:12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C08L33/12, C08J5/18, B32B27/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L, CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-59048 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 06 March, 2001 (06.03.01), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 2001-31832 A (Techno Polymer Co., Ltd.), 06 February, 2001 (06.02.01), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 10-25321 A (Kaneka Corp.), 27 January, 1998 (27.01.98), Claims; Par. Nos. [0072] to [0102] (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 03 February, 2003 (03.02.03)	Date of mailing of the international search report 18 February, 2003 (18.02.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13279

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 51-24689 A (Kaneka Corp.), 28 February, 1976 (28.02.76), Claims; examples 1, 2, 3, 4 & DE 2538008 A & GB 1496280 A & US 4115480 A	1-7
A	JP 2002-20571 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 23 January, 2002 (23.01.02), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 11-71437 A (Kuraray Co., Ltd.), 16 March, 1999 (16.03.99), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 6-248035 A (Kuraray Co., Ltd.), 06 September, 1994 (06.09.94), Full text (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L33/12, C08J5/18, B32B27/30//C08L33:12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L33/12, C08J5/18, B32B27/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-59048 A (三菱レイヨン株式会社) 2001.03.06, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2001-31832 A (テクノポリマー株式会社) 2001.02.06, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 10-25321 A (鐘淵化学工業株式会社) 1998. 01.27, 特許請求の範囲, 【0072】-【0102】 (ファ ミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.02.03

国際調査報告の発送日

18.02.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

關 政立

印

4 J

8619

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 51-24689 A (鐘淵化学工業株式会社) 1976. 02. 28, 特許請求の範囲, 実施例-1, 実施例-2, 実施例- 3, 実施例-4 & DE 2538008 A & GB 14 96280 A & US 4115480 A	1-7
A	JP 2002-20571 A (三菱レイヨン株式会社) 2002. 01. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 11-71437 A (株式会社クラレ) 1999. 03.. 16, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 6-248035 A (株式会社クラレ) 1994. 09. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-7